

31.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月 8日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-294392
[ST. 10/C]: [JP2002-294392]

出 願 人
Applicant(s): 電気化学工業株式会社

RECEIVED
19 DEC 2003

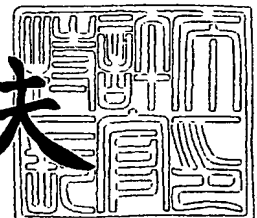
RECEIVED
19 DEC 2003
WIPO PCT

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2003年12月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 A100650
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F297/04
B29C 61/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都町田市旭町 3 - 5 - 1 電気化学工業株式会社
中央研究所内

【氏名】 鈴木 茂

【発明者】

【住所又は居所】 東京都町田市旭町 3 - 5 - 1 電気化学工業株式会社
中央研究所内

【氏名】 尾田 威

【発明者】

【住所又は居所】 東京都町田市旭町 3 - 5 - 1 電気化学工業株式会社
中央研究所内

【氏名】 清水 紀弘

【特許出願人】

【識別番号】 000003296

【氏名又は名称】 電気化学工業株式会社

【代表者】 晝間 敏男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 028565

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱性熱収縮フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ビニル化合物含量が50～90質量%の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体97～70質量%とシンジオタクティックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、シンジオタクティック-1,2-ポリブタジエン、トランス-1,4-ポリブタジエン、アイソタクティックポリメチルメタクリレート、シンジオタクティックポリメチルメタクリレートおよびこれらに他の単量体が共重合した結晶性共重合体から選ばれた一種以上の結晶性重合体3～30質量%を含有する組成物からなるシートを、少なくとも1軸に延伸して得られることを特徴とする耐熱性熱収縮フィルム。

【請求項2】 80℃、10秒間における熱収縮率が、15%以上であることを特徴とする請求項1項に記載の耐熱性熱収縮フィルム。

【請求項3】 40℃、7日間における自然収縮率が、5%以下であることを特徴とする請求項1～2のいずれか一項に記載の耐熱性熱収縮フィルム。

【請求項4】 120℃の熱板上で120秒間静置して1mm以上の穴が認められないことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の耐熱性熱収縮フィルム。

【請求項5】 芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の芳香族ビニル化合物がスチレンで、共役ジエンがブタジエンであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の耐熱性熱収縮フィルム。

【請求項6】 請求項1～5記載の熱収縮フィルムが、少なくとも1層を構成する耐熱性熱収縮多層フィルム。

【請求項7】 請求項1～6記載の耐熱性熱収縮フィルムまたは耐熱性熱収縮多層フィルムで包装した容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の芳香族ビニル化合物-共役ジエン系ブロック共重合体と特定

の結晶性重合体を含有する組成物からなるシートを、少なくとも1軸に延伸して得られることを特徴とする耐熱性に優れた熱収縮（多層）フィルムおよびこのフィルムで包装した容器に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、容器の収縮包装や収縮ラベルとして用いられる熱収縮フィルムには、低温での熱収縮率が大きく、保存時の自然収縮率が小さく、収縮後の仕上がりがよく、廃棄の際にもポリ塩化ビニルのような有害物質の問題がない点から、芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体フィルムが用いられている。更に、近年ペットボトル入り飲料を加温して販売するという需要も増加してきた結果、ラベルの耐熱性も必要とされてきている。耐熱性熱収縮フィルムにはPET樹脂よりなるフィルムが知られているが、その印刷性や収縮性などは芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体フィルムに及ばない。一方、芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体よりなるフィルムは耐熱性に劣るという欠点がある。多層フィルムにおいては表層にPET層を、中芯に芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体層を用いる方法も考えられるがフィルム製造時の不良分のリサイクルの面などで問題がある。

結晶性を有する熱収縮フィルムとしては先に述べたPET樹脂よりなるフィルムの他に、ポリエチレン、ポリプロピレンがあるが、これらはフィルムへの印刷性が悪い。主としてシンジオタクティックポリスチレンよりなる熱収縮フィルムは、低温での熱収縮性に劣る欠点を持つ（例えば、特許文献1、2参照。）。また、分子内に結晶化部を持つ共役ジエンブロックを水添した芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体を含む熱収縮フィルムはあるが、このような重合体は水添を行うことによりコストが高くなり安価には供給できない（例えば、特許文献3参照。）。

【0003】

【特許文献1】

特開平7-20785号公報

【特許文献2】

特開平 7-32468 号公報

【特許文献 3】

特開平 11-309778 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の従来技術の問題点を解消し、特定の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体と特定の結晶性重合体を含有する組成物からなるシートを、少なくとも 1 軸に延伸して得られる耐熱性の向上した熱収縮フィルムおよび熱収縮多層フィルムの提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、芳香族ビニル化合物含量が 50～90 質量%の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体に特定の結晶性重合体を配合し、この組成物をシート化した後、少なくとも 1 軸に延伸することによって上記目的を達成することを見出した。すなわち、本発明は、芳香族ビニル化合物含量が 50～90 質量%の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体 97～70 質量%とシンジオタクティックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、シンジオタクティック-1, 2-ポリブタジエン、トランス-1, 4-ポリブタジエン、アイソタクティックポリメチルメタクリレート、シンジオタクティックポリメチルメタクリレートおよびこれらに他の単量体が共重合した結晶性共重合体から選ばれた一種以上の結晶性重合体 3～30 質量%を含有する組成物からなるシートを、少なくとも 1 軸に延伸して得られることを特徴とする耐熱性を向上させた熱収縮（多層）フィルムを提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の耐熱性熱収縮フィルムは、前記のように、特定の芳香族ビニル化合物-共役ジエンのブロック共重合体と特定の結晶性重合体よりなる熱収縮フィルムである。

【0007】

本発明の成分である特定の結晶性重合体としては、シンジオタクティックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、シンジオタクティック-1, 2-ポリブタジエン、トランス-1, 4-ポリブタジエン、アイソタクティックポリメチルメタクリレート、シンジオタクティックポリメチルメタクリレートおよびこれらに他の単量体が共重合した結晶性共重合体であり、好ましくは芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体と相溶しやすく、さらには芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の加工条件以下の融点を持ち、加工条件以上の分解温度を持つことである。結晶性重合体の融点がこの温度以上であると均一に分散せず力学物性などに悪影響を与え、分解温度が加工条件以下であると結晶性重合体と芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体との混練が困難になる。これらの点で特に好ましくは、シンジオタクティックポリスチレン、シンジオタクティック-1, 2-ポリブタジエン、トランス-1, 4-ポリブタジエンおよびこれらに他の単量体が共重合した結晶性共重合体である。これら結晶性重合体の分子量は特に制限はないが、数平均分子量は10000~400000が好ましい。数平均分子量が10000以下であると力学物性に劣り、400000以上であると成形加工性に劣る。

【0008】

ここで特に好ましい結晶性重合体について説明する。シンジオタクティック-1, 2-ポリブタジエンの製造方法は、既に特公昭44-32425号公報、特公昭61-27402号公報、特開平4-331213号公報などで知られている。その融点は156℃であり、適度に1, 4結合を導入させることにより結晶化度をコントロールも可能である。これらはジェイエスアール（株）より融点100℃程度のもので市販されている。

【0009】

トランス-1, 4-ポリブタジエンの製造方法は特開平9-268208号公報、特開平2001-213917号公報などにより知られている。その融点は145℃であり、適度にシス1, 4結合や1, 2結合を導入することにより結晶化度のコントロールも可能である。

【0010】

シンジオタクチック構造のスチレン系重合体は、シンジオ立体規則性を有するポリスチレン、ポリ（アルキルスチレン）、ポリ（ハロゲン化スチレン）、ポリ（ハロゲン化アルキルスチレン）、ポリ（アルコキシスチレン）、ポリ（ビニル安息香酸エステル）、これらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ（アルキルスチレン）としては、ポリ（メチルスチレン）、ポリ（エチルスチレン）、ポリ（イソプロピルスチレン）、ポリ（ターシャリーブチルスチレン）、ポリ（フェニルスチレン）、ポリ（ビニルナフタレン）、ポリ（ビニルスチレン）などがあり、ポリ（ハロゲン化スチレン）としては、ポリ（クロロスチレン）、ポリ（ブロモスチレン）、ポリ（フルオロスチレン）などがある。また、ポリ（ハロゲン化アルキルスチレン）としては、ポリ（クロロメチルスチレン）など、またポリ（アルコキシスチレン）としては、ポリ（メトキシスチレン）、ポリ（エトキシスチレン）などがある。これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ（p-メチルスチレン）、ポリ（m-メチルスチレン）、ポリ（エチルスチレン）、ポリ（p-ターシャリーブチルスチレン）、及びこれらの構造単位を含む共重合体が挙げられる。

【0011】

このようなシンジオタクティック構造のスチレン系重合体は、例えば不活性化炭化水素溶媒中または溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体（上記スチレン系重合体に対応する単量体）を重合することにより製造することができる（特開昭62-187708号公報）。また、ポリ（ハロゲン化アルキルスチレン）については特開平1-46912号公報、これらの水素化重合体は特開平1-178505号公報記載の方法などにより得ることができる。その融点はシンジオタクティックポリスチレンでは270℃あり、適度に上述の共重合を行うことにより融点のコントロールも可能である。

【0012】

次に、本発明の成分の芳香族ビニル化合物含量が50～90質量%の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体は、例えば、有機溶媒中、有機リチウ

ム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを共重合させることにより得られる。ここで、ビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1,3-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどが挙げられるが、好ましくはスチレンが用いられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。共役ジエンとしては、一對の共役二重結合を有するジオレフィンであれば特に制限はなく、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられ、これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。特に好ましい共役ジエンとしてはブタジエンが用いられる。

【0013】

本発明に使用する芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体は、その構造に特に制限はなくクリアカットブロック構造や芳香族ビニル化合物/ジエンのテーパードブロック構造あるいはランダムブロック構造等を組み合わせたブロック共重合体である。例えば好ましい線状のブロック共重合体としてはA-B型、A-B-A型、A-(A/B)型、A-(A/B)-A型、A-(A/B)-(A/B)型、A-(AB)-A型、A-B-(AB)型、A-B-(AB)-A型、A-B-(AB)-(A/B)型、A-B-(AB)-(A/B)-A型、A-(AB)-(AB)型、A-(AB)-(AB)-A型、などの構造が挙げられる。ここでAはポリ芳香族ビニル化合物ブロックを表し、Bはポリ共役ジエンブロックを表し、(A/B)は芳香族ビニル化合物-共役ジエンのテーパード共重合ブロックを表し、(AB)は芳香族ビニル化合物-共役ジエンのランダム共重合ブロックを示す。また、これらの線状ブロック共重合体の片末端を公知のカップリング剤を用いて結合させた星形の共重合体を用いてもよい。本発明に使用する芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体は2種またはそれ以上の前記芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体を含むこともできる。

【0014】

本発明に使用する芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体はその芳香族ビニル化合物含有量が50～90質量%であり、60～85質量%であることが好ましい。芳香族ビニル化合物含量が50質量%以下であるとフィルムの剛性に劣り、90質量%以上であると熱収縮性に劣る。また、本発明に使用する芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体は少なくとも一つのビニル芳香族炭化水素ブロックを持つことが好ましい。

ここで本発明の組成物中の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体含量が97質量%以上では耐熱性の改質効果が十分ではなく、70質量%以下では80℃での熱収縮率が低くなる。

【0015】

本発明に用いる成分の芳香族ビニル化合物-共役ジエン系ブロック共重合体の分子量については、特に制限はないが、一般に、数平均分子量50,000～500,000、好ましくは70,000～300,000である。ここで、数平均分子量が50,000未満であると、得られる耐熱性熱収縮フィルムの力学物性が充分でなく、500,000以上であると成形加工性に劣る。なお、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の測定により芳香族ビニル化合物換算として算出したものである。

【0016】

本発明の耐熱性熱収縮フィルムは、必要に応じて、成分としてアタクチック構造を有する芳香族ビニル化合物系重合体（APS）を20質量%以下の範囲で含有することができる。ここで、APSの配合量が20質量%を超えると、靱性、熱加工特性が低下する。本発明に用いるAPSとは、工業的には塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの方法によるラジカル重合で得られる芳香族ビニル化合物系重合体である。このようなラジカル重合で得られたポリ芳香族ビニル化合物は、通常アタクチック構造のもので立体規則性を有していない。また、ここで言うアタクチック構造の芳香族ビニル化合物系重合体は、一種類以上の芳香族ビニル化合物からなる重合体、あるいは一種類以上の芳香族ビニル化合物と共重合可能な一種類以上の他のビニル単量体の共重合体、これらの重合体の水素化

重合体及びこれらの混合物であっても良く、GPPS, HIPS, AS, MS等が含まれる。

【0017】

ここで芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ターシャリーブチルスチレン、フェニルスチレン、ビニルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン等があり、これらは一種または2種以上で使用される。これらのうち、好ましい芳香族ビニル化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、エチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレンが挙げられる。

【0018】

共重合可能な他のビニル単量体としては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン等のビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p-ブロモフェニル)マレイミド等のマレイミド化合物などがある。

【0019】

本発明の耐熱性熱収縮フィルムには、上記の成分の他に、本発明の目的を阻害しない範囲で他の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、各種添加剤を配合する

ことができる。

各種添加剤としては、たとえば安定剤、滑剤、加工助剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤、耐候性向上剤、軟化剤、可塑剤、顔料などである。

【0020】

安定剤としては、例えば2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレートや、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール系酸化防止剤、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルフォスファイト、トリスノニルフェニルフォスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-フォスファイトなどのリン系酸化防止剤などが挙げられる。

【0021】

また、滑剤、加工助剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤としては、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸などの飽和脂肪酸、パルミチン酸オクチル、ステアリン酸オクチルなどの脂肪酸エステルやペンタエリスリトール脂肪酸エステル、さらにエルカ酸アמיד、オレイン酸アמיד、ステアリン酸アמידなどの脂肪酸アמידや、エチレンビスステアリン酸アמיד、またグリセリン-モノ-脂肪酸エステル、グリセリン-ジ-脂肪酸エステル、その他にソルビタン-モノ-パルミチン酸エステル、ソルビタン-モノ-ステアリン酸エステルなどのソルビタン脂肪酸エステル、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどに代表される高級アルコールなどが挙げられる。

【0022】

さらに耐候性向上剤としては2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系や2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエートなどのサリシレート系、2-ヒドロ

キシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、また、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートなどのヒンダードアミン型耐候性向上剤が例として挙げられる。さらにホワイトオイルや、シリコンオイルなども加えることができる。

これらの添加剤は0～5質量%以下の範囲で使用する事が望ましい。

【0023】

本発明の耐熱性熱収縮フィルムは、特定の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体と特定の結晶性重合体とからなる樹脂組成物をシート化し、少なくとも1軸に延伸する単層または特定の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体と特定の結晶性重合体とからなる層を表層や中心層などの少なくとも一層含む多層フィルムである。多層フィルムの場合、特定の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体と特定の結晶性重合体とからなる層以外の層に用いられる樹脂成分には特に制限は無いが結晶性重合体を含まない芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体や芳香族ビニル化合物-n-ブチルアクリレート共重合体などが挙げられる。もちろん1種あるいは2種以上の特定の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体と特定の結晶性重合体とからなる複数積層したフィルムでも良い。

【0024】

本発明の耐熱性熱収縮フィルムの製造方法は公知の手法が採用できる。例えば、予めヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダーなどでドライブレンドを行ったり、さらに押出機などで溶融化してペレット化することにより混合し、単層フィルムでは樹脂を押出機で溶融し、それをTダイ、環状ダイなどのダイを使用してシート形状として押出し、ロール延伸やテンター延伸などの方法により一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによって得られる。また、多層フィルムは別々に溶融した樹脂をダイ内又はフィードブロックなどで多層化後、シート形状として押出し、一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによって得られる。このときの溶融温度は、180～280℃、好ましくは190～270℃である。ここで、180℃未満であると、フィルム中で芳香族ビニル化合物-共役ジ

エン系ブロック共重合体と結晶性重合体の分散が悪く、延伸加工性が困難になる場合がある。また、280℃を超えると、結晶性重合体および芳香族ビニル化合物-共役ジエン系ブロック共重合体の分解によりブツ、着色などの問題が生ずる場合がある。

【0025】

本発明においては、延伸温度は60～120℃が好ましい。60℃未満では延伸時にシートやフィルムが破断してしまい、また、120℃を越える場合は良好な収縮性が得られないため好ましくない。延伸倍率は、特に制限はないが、1.5～8倍が好ましい。1.5倍未満では熱収縮性が不足してしまい、また、8倍を越える場合は延伸が困難になるため好ましくない。

【0026】

これらのフィルムを熱収縮性ラベルや包装材料として使用する場合、熱収縮率は温度80℃10秒間において15%以上、好ましくは80℃において20%以上、特に好ましくは80℃において30%以上であることが低温でかつ迅速に収縮する点で望まれており好ましい。フィルムの厚さは10～300 μ mが好ましく、20～100 μ mが更に好ましい。また、保管時など常温に置いての収縮率が小さいことが望まれており、40℃7日間での収縮率（自然収縮率）が5%以下であることが望ましい。

【0027】

また、本発明では、得られたフィルムの表面特性を良好にするために帯電防止剤や滑剤などを表面に塗布してもよい。

【0028】

本発明の耐熱性熱収縮フィルムの用途としては、熱収縮性ラベル、熱収縮性キャップシール、瓶の保護フィルム、バックガード収縮包装、コンデンサ・乾電池等の電気絶縁被膜などが特に好適であるが、その他、包装フィルム、蓋材などにも適宜利用することができる。

【0029】

本発明は、本発明の耐熱性熱収縮フィルムで包装した容器、特に樹脂、金属、磁器、ガラスなどから選ばれる少なくとも1種を構成素材またはその一部とする

容器をも含み、本発明の耐熱性熱収縮フィルムはこれら容器のラベリングに適している。

【0030】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。なお、下記の実施例及び比較例において使用する原料は、下記のとおりである。

〔原料〕

シンジオタクティック-1, 2-ポリブタジエン（以下sPBで示す）：JSR社製JSRRB830を用いた。融点：105℃

トランス-1, 4-ポリブタジエン（以下tPBで示す）：特開平9-268208号公報、特開平2001-213917号公報などに記載の公知の方法により製造した。融点124℃

シンジオタクティックポリスチレン（共重合体）は特開昭62-104818号公報、同62-187708号公報等に記載の公知の方法により製造したものである。

スチレン単独重合体（融点270℃）（以下SPS1で示す）。

スチレン-p-メチルスチレン共重合体（p-メチルスチレン含量：15モル%）（融点238℃）（以下SPS2で示す）。

芳香族ビニル化合物含量が50～90質量%の芳香族ビニル化合物-共役ジェンブロック共重合体にはSBS樹脂（電気化学工業（株）社製：クリアレン730L）を使用した。このブロック共重合体のスチレン含量は75質量%であった。

アタクティックポリスチレンは東洋スチレン（株）社製：G14Lを用いた。

【0031】

【実施例1～4および比較例1～2】

（1）表1に示す配合（質量%）で30mmφ二軸押出機により、表1に示すダイス温度で熔融混練し、ペレットとした。

（2）得られたペレットを用いて田辺プラスチック機械（株）製40mmφ単

軸押出機VE40(40cm幅Tダイ付き)を用いて前記と同じく表1に示すダイス温度で押出し、80℃のロールで冷却し、厚さ0.3mmの未延伸シートを作成した。

(3) そのシートから押し出し方向軸に沿って12cm四方のシート片を切り出した。(押し出し軸に沿った方向を「MD方向」、MD方向と直交する方向を「TD方向」という。)

(4) シート片を東洋精機(株)製二軸延伸装置を用いて、90℃で加熱しながらTD方向に5倍に延伸し厚さ60μmの熱収縮フィルムを作製した。

得られたフィルムを下記の方法により熱収縮率、自然収縮率および耐熱性評価を行った。評価結果を表1に示す。

[熱収縮率の測定]

(1) 厚さ60μmの延伸フィルムからMD方向が20mm、TD方向が120mmの試験片を切り出した。

(2) この試験片のTD方向に100.0mm間隔の標線を付けた。

(3) この試験片を80℃の温水中に10秒間漬けて取り出し、付着した水分を拭った後、標線間の距離をノギスを用いて0.1mmの単位まで測定し、その測定結果をL1とした。

(4) 次式により熱収縮率を算出した。なお、熱収縮率は15%以上となることを実用のための目安とした。

$$\text{熱収縮率}(\%) = \{ (100.0 - L1) / 100.0 \} \times 100$$

[自然収縮率の測定]

(1) 厚さ60μmの延伸フィルムからMD方向が20mm、TD方向が120mmの試験片を切り出した。

(2) この試験片のTD方向に100.0mm間隔の標線を付けた。

(3) この試験片を40℃の恒温層中に7日間静置し、標線間の距離をノギスを用いて0.1mmの単位まで測定し、その測定結果をL2とした。

(4) 次式により自然収縮率を算出した。なお、自然収縮率は5%以下となることを実用のための目安とした。

$$\text{自然収縮率}(\%) = \{ (100.0 - L2) / 100.0 \} \times 100$$

[耐熱性の測定]

(1) 厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ の延伸フィルムから MD 方向が 20 mm 、TD 方向が 120 mm の試験片を切り出した。

(2) この試験片を $\phi 50\text{ mm}$ 、重量 300 g の円筒の表面にフィルムと円筒に隙間の開かないように粘着テープを用い両端を固定し装着した。

(3) 図 1 に示すように、予め 120°C で温調しているステンレス製熱板の上にフィルムを装着した円筒をフィルムが熱板に触れるように静置した。

(4) フィルムが熱板に触れてから 120 秒後、熱板上から筒ごとフィルムを取り上げフィルムの変化を目視により評価した。

○: $\phi 1\text{ mm}$ 以上の穴なし

×: $\phi 1\text{ mm}$ 以上の穴有りもしくは破断

表 1 に示すように、特定の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体と特定の結晶性重合体よりなる延伸フィルムは熱収縮率が高く、自然収縮率が低くしかも耐熱性にも優れることがわかる。

【0032】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
結晶性重合体 (質量%)	20					
sPB	20					
tPB		10				
sPS1			10			
sPS2						50
芳香族ビニル化合物-共役 ジエンブロック共重合体 (質量%)	80	90	80	80	100	50
730L						
アタクティックポリスチレ ン (質量%)			10			
G14L						
ガラス転移温度 (°C)	200	200	270	250	200	270
熱収縮率 (%)	30	41	38	20	45	延伸できず
自然収縮率 (%)	4	4	3	3	3	延伸できず
耐熱性	○	○	○	○	×	延伸できず

【実施例 5, 6 および比較例 3】

表2に示す樹脂組成、層比(%)で多層フィルムを作成し、実施例1と同様に熱収縮率、自然収縮率および耐熱性の評価を行った。なお、フィルムは、先ず各層の樹脂を別々に押出機で表2に示すダイス温度で熔融し、Tダイ内で多層化し、厚さ0.3mmのシートを成形した。そのシートを押し出し方向軸に沿って12cm四方のシート片を切り出した(押し出し軸に沿った方向を「MD方向」、MD方向と直交する方向を「TD方向」という。)のち東洋精機(株)製二軸延伸装置を用いて、実施例1と同様に90℃で加熱しながらTD方向に5倍に延伸し厚さ60 μ mの熱収縮フィルムを作製した。

得られたフィルムの評価結果を表2に示す。

表2に示すように特定の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体と特定の結晶性重合体よりなる層を持った延伸多層フィルムは熱収縮率が高くしかも自然収縮率、耐熱性にも優れることがわかる。

【0033】

【表 2】

樹脂組成	表層および裏層 中間層	実施例 5		実施例 6		比較例 3	
		実施例 2 の組成	730L 単身	実施例 3 の組成	実施例 4 の組成	sPB 単身	sPS2 単身
層比	表層／中間層／裏層	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10
ダイス温度 (°C)		200	270	270	270	270	270
熱収縮率 (%)		40	35	35	35	10	10
自然収縮率 (%)		4	3	3	3	1	1
耐熱性		○	○	○	○	○	○

【0034】

【発明の効果】

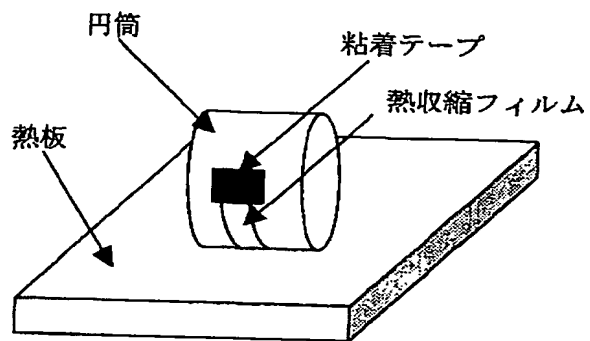
本発明の耐熱性熱収縮フィルムは、従来の熱収縮性、自然収縮性を損なうことなく耐熱性が著しく改善されたフィルムである。したがって、本発明は、加温される熱収縮性ラベル、熱収縮性キャップシール、瓶の保護フィルムなどに好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】耐熱性の測定における試験片と円筒の概念図。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 80℃での熱収縮性に優れ、かつ自然収縮性、耐熱性の向上した熱収縮フィルムおよび熱収縮多層フィルムを提供すること。

【解決手段】 芳香族ビニル化合物含量が50～90質量%の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体97～70質量%とシンジオタクティックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、シンジオタクティック-1, 2-ポリブタジエン、トランス-1, 4-ポリブタジエン、アイソタクティックポリメチルメタクリレート、シンジオタクティックポリメチルメタクリレートおよびこれらに他の単量体が共重合した結晶性共重合体から選ばれた一種以上の結晶性重合体3～30質量%を含有する組成物からなるシートを、少なくとも1軸に延伸することよりなる熱収縮フィルムおよび熱収縮多層フィルム。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-294392
受付番号	50201510829
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年10月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月 8日

次頁無

特願 2002-294392

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003296]

1. 変更年月日

2000年12月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

氏 名

電気化学工業株式会社